太陽電池用高純度 Si (SOG-Si) 開発の過去と現状

齊 藤 忠*

1. はじめに

1994年から始まった政府(新エネルギー財団)の住宅用太陽電池システム補助制度は、日本のみならず世界の太陽電池市場に大きなインパクトを与えている。当初の着工件数577件が2001年度は2万件以上と40倍に拡大し、換算発電量は8万kWpに達した。また、2001年の全世界太陽電池セル生産量は390MWpと400MWpに迫る勢いがあり、前年度比36%と大幅の伸びを示した⁽¹⁾。従来は米国および欧州の生産量が拡大したが、最近では日本各社の躍進により結晶Si系太陽電池を中心に日本の生産量が前年比44%と著しく伸び、世界トップの位置を維持している。

現在、各種の太陽電池が使用されているが、Maycock氏⁽¹⁾は図1に示すようにCz単結晶およびキャスト多結晶を用いた結晶Si型太陽電池が圧倒的に使用され、その比率はますます増大したと報告している。全太陽電池に占める結晶Si型の割合は単結晶Siと多結晶Siを加えると83%になり、この数字には民生用が含まれるので電力用ではその比率が更に高くなる。

太陽光発電システムの価格は、1994年当初600万円(住宅用3kWシステム)であったが、その後年々低下し最近では200万円に近づいている。システム価格の60~70%が太陽電池モジュールであり、その約5分の1が原料Siの価格が占めている。今後、価格が半減すれば既存の電気代と十分に競合できると考えられている。

2001年の太陽電池用原料Siの使用量は年間約3000トンで、半導体用Siの年生産量17000トンの18%に達しており、安価な規格外品の調達はむずかしくなっている。こ

図1 各種太陽電池セルの生産量の年次推移。

の事は、太陽光発電産業は原料Si供給がネックとなり今後拡大できないことを意味している。ここでは、まず太陽電池の開発状況について紹介した後、太陽電池用Si原料の開発の歴史を振り返って見たい。

2. 太陽電池の開発状況

(1) 高効率化の研究開発

現在最も多く製造されているSi基板は、鋳込み法で製造したインゴットからスライスした多結晶Si基板である。LSIと違い角型の方がモジュール内での充填効率が高い。太陽電池モジュールでは、角型の太陽電池セルを直列に接続する。図2は、その一例で10cm角のCz単結晶セルを36個直

* 東京農工大学教授；工学部電気電子工学科(〒184-8588 小金井市中町2-24-16)

Past and Present of R & D for High-purity Solar-grade Silicon; Tadashi Saitoh (Faculty of Technology, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei)

Keywords: solar cells, SOG-Si, high efficiency, low-cost, cast silicon

2002年4月26日受理

図2 単結晶セルを36個直列に接続したモジュール(出力は約 DC50W)。

列に接続し、出力 50 W(晴天下)の太陽電池モジュールを構成している。セルの基本的構造は pn 接合から形成され、表面に反射防止膜と電極、裏面に p^+ 層と電極を有している。通常使用する Si 結晶は p 形で、製造工程は図 3 に示すように、まず凹凸を形成する表面処理後、塗布拡散法で pn 接合を形成し、塗布層を除去後 Ag 電極、半田電極や反射防止膜などを形成する。

Cz 単結晶やキャスト多結晶などのバルク Si 結晶を用いて達成されたセルおよびモジュールの最高変換効率は、表 1 のようになっている。これらの値は研究開発レベルでの最高変換効率であり、単結晶 FZ 結晶を用い、リソグラフィーなどの高コストプロセスにより 24.7% が豪州のニューサウスウェールズ大学で得られた⁽²⁾。このセル構造は、図 4 に示した PERL(Passivated emitter rear locally diffused)型で、太陽光照射で生成したキャリアが結晶内部で全く損失しない構造となっている。日本では、日立とシャープがセル効率約 23% の域に達している。日立では、表面パッシベーションと裏面ポイント p^+ 型で効率 22.6% (セル面積 2 cm^2) を達成した⁽³⁾。シャープでは p^+ 微結晶層を含む裏面光反射構造で 23.5% (真性、面積 25.5 cm^2) を得ている⁽⁴⁾。シャープのプロセスは出来るだけ単結晶 Si の品質を損なわない低温プロセスを採用している点に特徴がある。一方、シャープの値はセル周辺にバスバー電極を含むため曲線因子が高く日立と同

図3 結晶 Si 太陽電池の製造工程。

図4 豪州ニューサウスウェールズ大学で開発された高効率シリコン太陽電池の構造。

表 1 結晶 Si 太陽電池セルおよびモジュールの光電変換効率。

種 類	結 晶	効率 (%)	面積 (cm^2)	研究機関
セル	FZ 単結晶	24.7	4	UNSW ⁽²⁾
		22.6	4	日立 ⁽³⁾
	Cz 単結晶	21.6	46	UNSW ⁽⁴⁾
	キャスト多結晶	19.8	1	UNSW ⁽⁵⁾
		17.2	100	シャープ ⁽⁷⁾
		17.2	225	京セラ ⁽⁶⁾
モジュール	FZ 単結晶	22.7	778	UNSW ⁽⁸⁾
	キャスト多結晶	15.3	1017	Sandia Lab ⁽⁹⁾

* UNSW: Univ. of New South Wales

じレベルで比較出来ないが大面積の真性効率としては評価できる値である。両者共開放電圧が 700 mV に近づいており、高い少数キャリアライフタイムや低い界面準位を実現できる技術を開発したと言えよう。

以上の効率は FZ 単結晶 Si 基板を用い達成されたが、より実用的な多結晶 Si では、UNSW で効率 19.8% (面積 1 cm^2) が得られている⁽⁵⁾。

キャスト法で作製した多結晶 Si 基板を用いたセルの効率も着実に向上し、表 1 に示したように京セラで面積 225 cm² (15 cm 角) で効率 17.2%⁽⁶⁾ とシャープ⁽⁷⁾ と同程度の効率が達成された。そのセル構造は図 5 に示すように、テクスチャー表面と裏面に SiN 膜を設け、表面電極には Ti/Ag、裏面は Al/Ag 電極を形成している。とくに、SiN 膜には水素が含まれ、この水素が熱処理工程で結晶内部に拡散し結晶欠陥を不活性化する。さらに、リアクティブイオンエッチングにより多結晶 Si 表面のテクスチャー化を行い光反射率の低減により高効率を実現している。これら 17% 台の値は大面積セルとしては記録的な値であり、セル面積の増大と共に効率が減少することを考慮すれば UNSW 大の 19% (セル面積 1 cm²) と同程度の効率が達成されたと言える。

一方、モジュール効率の最高値は 22.7% で高品質単結晶 Si 基板を用いニューサウスウェールズ大で実現された⁽⁸⁾。そのモジュール構造では、平均効率 23% のセルを重ねた瓦型となっている。低コストのモジュールとしてキャスト多結晶基板を用いたモジュールが米国サンディア研究所で試作され、その最高効率は 15.2% (面積 1017 cm²) である⁽⁹⁾。このモジュールでは、クリスタルシステムズ社の HEM (キャスト法の 1 種) 法で製造された大粒径多結晶基板が用いられた。

(2) 低コスト化の研究課題

(a) 現状のコスト分析

日本における最近の太陽電池モジュールの価格推移を図 6 に示す⁽¹⁰⁾。この図は、住宅用太陽光発電システムの平均政府 (NEDO) 価格の年次推移であり、平均価格はモジュール、システムおよび工事費から構成されている。モジュール価格は、結晶 Si セルとモジュール部材などから成り、システムにはインバータ・保護回路、電力量計、接続箱、配線器具や架台などが含まれている。

政府補助制度が始まった 1994 年における平均価格は 3 kWp 当たり約 600 万円であったが、その後毎年平均価格は減少し、2001 年度は約 200 万円強となった。この価格低下は、主にモジュールとシステム価格の低減によっている。しかし、図 6 に示したようにモジュールの平均価格は飽和しつつある。各 3 項目での比較結果では、モジュールの占める割合は年と共に増加傾向にあるが、システムコストは低下

図 5 京セラで開発した高効率多結晶シリコン太陽電池の構造。

しているものの飽和傾向にあり、工事費は年度によらず一定である事が理解できる。従って、今後の最大の課題はモジュール価格の低減にある。

(b) モジュールのコスト

モジュール価格では、結晶 Si 基板の価格が 50~60% を占める。結晶 Si 基板のコストは、原料 Si、インゴット作成およびスライスから成る。インゴット作成についてはチョクラスキー (Cz) による単結晶製造およびキャスト法による多結晶 Si 製造がある。キャスト法は、図 7 に示すように簡便で熟練を必要とせず、大型の角型インゴットを容易に製造できることや Si 原料に対する制約が小さいことから Cz 法より安価なインゴット製造で現在の主流技術となっている。

キャストインゴットのより安価な製造法として、電磁キャスト技術が日本で開発された。この技術では、図 8 に示したように、粒状 Si が上部から熔融部に供給される。Si 熔融部は電磁作用で銅るつぼと接触せず不純物の混入が少ない。結晶化後インゴットは下方へ移動するので長尺のインゴットを

図 6 太陽光発電システム販売価格の年次推移。

図 7 ドイツ・ワッカー社で開発された鑄込み法 Si インゴット製造技術。

図8 住友金属で開発された電磁鋳込み法 Si インゴット製造技術。

連続に製造できる。

インゴットから Si 基板をえるのに高性能なスライス技術が必要になる。ここ数年ワイヤーソー技術が進展し、大面積の Si 基板を薄く切断することが可能になった。このスライス技術の進歩で、従来コスト的に有利であると思われていたリボン成長技術の見直しが必要かも知れない。

3. 太陽電池用 Si 原料の開発

(1) 米国の研究開発

現在、太陽電池用 Si 原料はいくつかのルートから調達されリメルト用 Si と呼ばれている。太陽電池用原料 Si の主流として 3 種類があり、①半導体用多結晶 Si の規格外品、②規格外 CZ-Si および③SiHCl₃ からの多結晶 Si が主なものである。これらリメルト品を用い、Cz、キャストやリボン技術を用い結晶 Si インゴットやリボンを再成長させる。最近、IC 用のモニターウエーハなどを再利用する動きもある。

太陽電池用 Si の使用量も年々拡大し、年間の使用量が約 3000 トンになっている。図 9 の一番上の線は実質的な原料 Si の使用量とセル生産量の関係であり、今後薄型 Si 基板の利用と効率向上の重要性を示唆している。しかし、より薄い Si 基板を使うと製品歩留まりの低下をもたらすので製造現場での適用はむずかしく、今後の量的拡大のためには太陽電池用原料 Si の大量供給が現実的な解決策となっている。

太陽電池用原料 Si の開発が最も盛んだったのは、1970～1980 年代の米国であった。当時、米国ではジェット推進研

図9 結晶 Si 系太陽電池生産に必要な Si 量。

図10 1970～1980年代に米国 UCC 社で開発された太陽電池用高純度 Si 製造プラント (SiH₄ の熱分解法、生産規模：1200 トン/年)。

究所の強いリーダーシップで塩化 Si から多結晶 Si を製造する方法に関する技術開発が行われていた。いずれも市販価格 20 ドル/kg 以下を目標としていた。主な方法として⁽¹¹⁾、① UCC 法：不均化法で SiCl₄ から SiH₄ に転換し、SiH₄ の熱分解により高純度多結晶 Si を製造。

② Battelle 法：SiCl₄ の Zn 還元法により多結晶 Si を製造。

③ Hemlock 法：不均化法で SiCl₄ から SiH₂Cl₂ を作成し SiH₂Cl₂ の熱分解から多結晶 Si を製造。

がある。この中で、UCC (Union Carbide Corp.) 法が最も安い 15 ドル/kg の可能性があると評価され、100 トン/年のパイロットプラントの運転を経て、年産 1200 トンの実規模の多結晶 Si 製造工場が建設された。図 10 は、実際に米国西部のワシントン州モーゼス・レークに建設された高純度多結晶 Si 製造プラントの写真である。しかしながら、当時太陽電池市場が小さく、結局この工場は IC 用高純度多結晶製造工場として転用され今日に至っている。

(2) 日本の研究開発

一方、日本では 1980 年の新エネルギー総合開発機構 (NEDO) 発足と共に技術開発志向になり、流動床を用いた粒状 Si 製造技術の開発が行われた。図 11 は信越化学で開発された流動床法実験プラントの概念図である。上部から小さい

図11 1980年代に信越化学で開発された流動床法実験プラントの概念図。

Si 粒を入れ、下部から SiHCl_3 と H_2 ガスを流し、1150℃に加熱した石英管内で Si 粒を流動させ成長した顆粒状 Si を反応器の下部から連続的に取り出す。この顆粒状 Si を用い、日立では Cz 単結晶 Si を引き上げ効率 7% のセルを試作し本技術の可能性を立証した⁽¹²⁾。しかし、技術開発には成功したが、適用する市場が無くその後の開発は中止された。

1990年代後半になり、太陽光発電市場が本格的に拡大し、原料 Si の不足が懸念された。川崎製鉄では、政府(NEDO)の援助を受け冶金的方法で金属級 Si から太陽電池級 Si を製造する技術開発が行われた⁽¹³⁾。図12はその製造工程の概略である。研究課題は、B と P 不純物の除去および Fe などの重金属の除去である。P は蒸気圧が高いので真空処理で除去し、B は酸化し蒸気圧を高め処理する。重金属は一方凝固法を採用し、液体から結晶化する時の偏析により除去した。まず、比較的 B 含有量の少ない原料を選び、電子ビーム真空溶解により P を蒸発させ、1 回目の凝固精製を行う。その後、水蒸気添加プラズマ溶解法で B を除去し 2 回目の凝固精製を行う。この方法の製造コスト目標は 2300 円/kg であった。この技術で年産 60 トンのパイロットプラントが建設され、その原料 Si を用いてキャストインゴットが作製され、効率 13~14% のセルが試作された。

4. お わ り に

太陽光発電市場は、ここ数年年率約 30% の成長を続けて

図12 1990年代の NEDO 委託研究として川崎製鉄で開発された太陽電池用 Si 製造工程。

いる。この勢いが続くと来年以降原料 Si の供給が逼迫すると予想されている。現在の主流であるリメルト Si も Cz 製造技術の改良や半導体市況の低迷でその供給量が減少する恐れがある。現状の太陽光発電市場の売り上げは約 1700 億円で、原料価格を 27 ドル/kg とすると原料 Si の売り上げは 150 億円になり、太陽光発電市場に占める割合は約 10% である。資源エネルギー庁では、2010 年までに設置される累積発電量は約 5 GW に増大すると予測しており⁽¹⁴⁾、この数字は現状の 10 倍である。この政策目標を達成するには、変換効率の向上と製造コストの低減が必要であり、太陽電池専用の原料 Si 供給体制を整える必要がある。

文 献

- (1) P. Maycock: PV NEWS, 2002, 太陽光発電協会資料 No. 02-31(平成14年 4 月 1 日)。
- (2) J. Zhao *et al.*: Progress in Photovoltaics, **7**(1999), 471-474.
- (3) T. Uematsu *et al.*: Tech. Digest of 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, (1996), p. 73.
- (4) S. Okamoto: presented at NEDO/PVTEC, (1997).
- (5) J. Zhao *et al.*: Appl. Phys. Lett., **73**(1998), 1991.
- (6) Y. Inomata *et al.*: Tech. Digest of 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, (1996), p. 109.
- (7) H. Nakaya *et al.*: Tech. Digest of 7th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, (1993), p. 91.
- (8) J. Zhao *et al.*: Progress in Photovoltaics, **5**(1997), 269.
- (9) D. King *et al.*: Conf. Record of 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, (1994), 1660.
- (10) 鎌田昭良:「太陽光発電を中心とした新エネルギー政策」, 太陽光発電シンポジウム, (2001年 6 月)。
- (11) JPL 資料, "Flat-Plate Solar Array Project(10 Years of Progress)", Oct. 1985.
- (12) T. Warabisako *et al.*: "Characterization of 3-inch Solar Cells Fabricated from Granular Silicon Obtained in a Fluidized-Bed Reactor", Japan. J. Appl. Phys., **20**(1981), Suppl. 20-2, 23-27.
- (13) F. Aratani *et al.*: "Status of Technology of SOG-Si Materials using NEDO Melt Purification Process", Extended Abstracts of 9th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Materials, (1999) 12-15.
- (14) 柏木孝夫:「新エネルギー政策(2010年への道のり)」, 太陽光発電シンポジウム, (2000年 6 月)。産業技術審議会太陽光エネルギー分科会中間報告, (平成 9 年 3 月)。